

Wir arbeiteten bei beginnender Weissglühhitze, aber es konnte keine nennenswerthe Verflüchtigung des Magnesiums erzielt werden. Die Versuche, die Dampfdichte des Magnesiums zu bestimmen, müssen daher vorläufig wohl als aussichtslos bezeichnet werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass

A n t i m o n

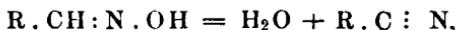
oberhalb 1300° recht reichlich, aber doch nicht rasch genug verdampft, um eine Gasdichtebestimmung zu ermöglichen. Wir sind daher mit der Construction eines Ofens beschäftigt, welcher uns hoffentlich erlauben wird, die Dampfdichte dieses Grundstoffs bei 1600° C. zu bestimmen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

106. Victor Meyer und A. Warrington: Zur Kenntniss der Acetoxime.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

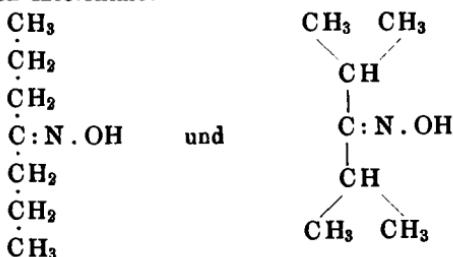
In einer im vorigen Jahre veröffentlichten vorläufigen Mittheilung haben wir den Plan der folgenden Arbeit und die ersten orientirenden Versuche kurz mitgetheilt. Damals wurde etwa Folgendes gesagt: Fast alle Aldoxime geben mit Acetylchlorid Nitrile nach der Gleichung:



fast alle Acetoxime aber geben mit dem gleichen Reagens Acetyläther der Formel: $\text{R} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{R}_1$. Eine Ausnahme bildet bei den Aldoximen dasjenige des Terephthalaldehyds, welches einen Diacetyläther giebt; bei den Acetoximen das Campheroxim, welches in Nitrit der Campholsäure verwandelt wird. Die letztere Thatsache ist nur dadurch zu erklären, dass der Campher als eine Art von Additionsproduct der aromatischen Reihe Wasserstoffatome in besonders exponirter Stellung enthält, welche in ihrer Lage mit den Wasserstoffatomen der Aldehyde und der Aldoxime Aehnlichkeit haben. Danach drängte sich die Frage auf, ob das Campheroxim und das Terephthalaldoxim allein stehende Ausnahmen seien, oder ob sie Analogien haben. Die Untersuchung des Isophthalaldoxins, welche Hr. Münchmeyer auf Veranlassung des Einen von uns vor Kurzem ausgeführt, hat gezeigt, dass das Analogon des Terephthalodoxims diesem durchaus nicht

gleicht. Es gab Metadicyanbenzol; eine Verschiedenheit im Verhalten zweier so ähnlicher Körper, die vorläufig ganz unerklärbar ist.

Um ein Analogon des Campheroxims von genauer bekannter Constitution, als es bei dem Derivate der immer noch problematischen Camphergruppe der Fall ist, untersuchen zu können, wandten wir uns zu Acetoximen mit tertiären Wasserstoffatomen. Richard Meyer hat die besonders angreifbare Natur solcher Wasserstoffatome erwiesen; ihre Stellung scheint uns mit denjenigen der an das Benzol addirten Wasserstoffatome wohl vergleichbar. Wir theilten schon damals mit, dass die beiden Acetoxime:



also das Dipropyl- und das Diisopropylacetoxim, sich gegen Chloracetyl ganz verschieden verhalten. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand unserer heutigen Mittheilungen.

Dipropylacetoxim.

Dipropylketon, leicht zu erhalten durch Destillation von butter-saurem Kalk, wurde in bekannter Weise durch ein- oder mehrtagiges Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung in sein Oxim verwandelt. Das letztere bildet eine farblose Flüssigkeit, welche zwischen 190 und 195° C. siedet, einen starken und charakteristischen Geruch besitzt und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Die Analyse ergab:

0.2069 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° C. und 746.3 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.85	10.92 pCt.

Das Acetoxim wurde in einen grossen Ueberschuss von Acetylchlorid eingetragen — die Verdünnung durch das überschüssige Chlorid verhindert, dass die Reaction zu stürmisch wird — dann das Gemisch erwärmt und schliesslich in kaltes Wasser oder Eis gegossen. Es scheidet sich ein ätherisch riechendes Oel ab, das durch Aether extrahirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Dasselbe ist der erwartete Acetyläther $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

0.2720 g gaben 18.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	8.00	7.91 pCt.

Eine Umwandlung dieses Aethers, ähnlich der seines im folgenden Abschnitte zu beschreibenden Isomeren, haben wir nicht beobachtet, obwohl wir den Körper in ganz analoger Weise behandelt haben.

Diiisopropylacetoxim.

Das erforderliche Diisopropylketon wurde durch Destillation von isobuttersaurem Kalk gewonnen. Mit Hydroxylamin in der oben angegebenen Weise behandelt, geht es leicht in sein Oxim über. Dies bildet ein farbloses, sehr stark und charakteristisch, nicht unangenehm riechendes Oel, welches zwischen 181 und 185° C. siedet und in einer Kältemischung zu Krystallen erstarrt. Diese letzteren schmelzen zwischen + 6 und + 8° C.

Die Analyse derselben ergab:

0.1555 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° C. und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.85	10.48 pCt.

Wird dieses Oxim in einen grossen Ueberschuss von Chloracetyl sehr vorsichtig eingetragen — die Reaction kann leicht explosionsartig werden — und das Gemisch in Eis gegossen, so erhält man ein Acetyl-derivat, welches dem im vorigen Abschnitte beschriebenen ähnlich ist. Destillirt man aber nach dem Eintragen des Oxims das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade ab und erwärmt den Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade, so ist der Anfangs gebildete Aether verschwunden. Denn giesst man nunmehr die Masse in Wasser oder Eis, so scheidet sich nichts ab, sondern man erhält eine völlig klare Lösung. Fügt man zu der erwärmten Lösung Natronlauge oder festes Natron, so steigt ein braunes Oel an die Oberfläche, welches einen betäubenden Alkaloïdgeruch besitzt. Die Untersuchung dieses Oeles hat nun merkwürdige und unerwartete Resultate ergeben. Dasselbe besitzt keinen constanten Siedepunkt, erleidet aber bei der Destillation keine erhebliche Zersetzung. Während des Destillirens, ja auch beim längeren Aufbewahren des nicht destillirten Oeles, bemerkt man eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Diese lässt sich sehr vermehren, wenn man das Oel auf dem Boden grosser, flacher Glasschalen ausbreitet und längere Zeit stehen lässt. Bald scheint das Ganze erstarrt, aber beim Absaugen der Krystalle erhält man doch eine beträchtliche Menge ölicher Mutterlauge. Diese wird wieder ausgebreitet stehen gelassen, worauf sie von Neuem Krystalle abscheidet. So gelang es im Laufe von Wochen, die Menge des Oeles immer mehr und mehr zu verkleinern und das Meiste in Krystalle zu verwandeln, die schliesslich zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst und aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert werden.

Die reinen so erhaltenen Krystalle erwiesen sich nun zu unserer Überraschung als vollkommen geruchlos. Der intensive Alka-

loidgeruch ist offenbar nicht den Krystallen, sondern dem Öl zuzuschreiben, dessen letzte Spuren schliesslich durch das Abpressen und Umkrystallisiren entfernt worden waren. Der neue Körper ist eine Substanz von ausserordentlich einladenden Eigenschaften. Er bildet weisse, farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, in Wasser gerade so leicht, um bequem daraus um krystallisiert werden zu können. Er ist sehr flüchtig, denn, ähnlich dem Naphtalin, sublimirt er beim Aufbewahren schon bei Zimmer-temperatur in grossen, perlmutterglänzenden, federförmigen Krystallen. Er schmilzt bei 102° C. und siedet constant und unzersetzt bei 210° C.

Seine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1587 g Substanz gaben 15.20 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 742.5 mm Druck.

II. 0.1334 g Substanz gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 754.5 mm Druck.

III. 0.2186 g Substanz gaben 0.5198 g Kohlensäure und 0.2301 g Wasser.

Ber. für C ₇ H ₁₅ NO	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 65.12	—	—	64.94 pCt.
H 11.63	—	—	11.74 »
N 10.85	10.65	10.53	—

Diese Zahlen führen zu dem unerwarteten Ergebniss, dass der Körper dieselbe Zusammensetzung hat, wie das angewandte Acetoxim, während die Eigenschaften beider Substanzen so verschieden wie möglich sind. Dass auch die Moleculargrössen identisch sind, beweisen die folgenden Dampfdichtebestimmungen:

Die Bestimmungen geschahen nach der Methode von V. und C. Metger im Thymoldampf.

I. 0.0464 g Substanz verdrängten 8.8 ccm Luft bei 24.5° C. und 741.3 mm Druck.

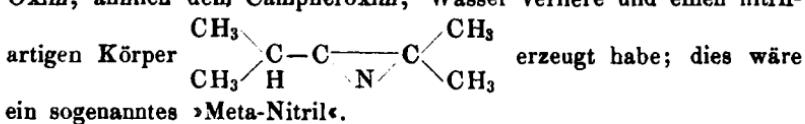
II. 0.0508 g Substanz verdrängten 9.8 ccm Luft bei 24.5° C. und 741.3 mm Druck.

III. 0.0396 g Substanz verdrängten 7.55 ccm Luft bei 24.5° C. und 741.3 mm Druck.

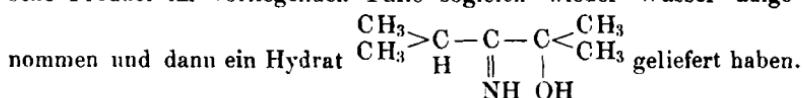
Dampfdichte:

Ber. für C ₇ H ₁₅ NO	Gefunden		
	I.	II.	III.
4.47	4.70	4.62	4.67 pCt.

Legt man sich die Frage nach der Constitution des entstandenen Körpers vor, so drängt sich zunächst der Gedanke auf, dass das Oxim, ähnlich dem Campheroxim, Wasser verliere und einen nitrilartigen Körper



Da aber nach den zahlreichen jetzt vorliegenden Erfahrungen nicht mehr bezweifelt werden kann, dass Metanitrile unbeständig sind und sich da, wo sie entstehen können, immer sogleich verändern (man denke an die Ketine, das Isoindol u. s. w.), so konnte das hypothetische Product im vorliegenden Falle sogleich wieder Wasser aufgenommen und dann ein Hydrat



Diese Formel sollte zunächst geprüft werden.

Man versuchte Salze der neuen Base darzustellen. Allein, obwohl in Säure leicht löslich und durch Alkalien aus der Lösung wieder fällbar, giebt sie weder mit Salzsäure noch mit Platinchlorid, weder mit Schwefelsäure noch mit anderen Säuren irgend fassbare Derivate. Es wurde dann versucht, die Imidgruppe mittelst salpetriger Säure nachzuweisen. Jedoch man erhielt kein Nitrosoderivat.

Eine überraschende Aufklärung brachte endlich das Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung. Kocht man die Base andauernd mit concentrirtem alkoholischem Kali, oder erhitzt man sie mit Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre, so wird sie glatt in

Isobuttersäure und Isopropylamin

gespalten. Die Isobuttersäure wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ins Kalksalz übergeführt und dieses analysirt. Die Analyse ergab:

0.3405 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0.2574 g Baryumsulfat.

Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba 44.07	44.43 pCt.

Das Isopropylamin wurde als Platinsalz isolirt, dessen Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

0.5988 g des Platindoppelsalzes gaben nach dem Glühen 0.2260 g Platin.
Berechnet

für $\left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} < \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}\right)_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 37.74	37.17 pCt.

Um sicher zu sein, dass die vorliegende Säure nicht normale, sondern Isobuttersäure sei, wurde die bekannte Kalksalzprobe vorgenommen, welche in unzweideutiger Weise für Isobuttersäure entschied.

Welches ist nun die Constitution dieses schönen und durch seine Bildungsweise so merkwürdigen Körpers?

Die eben genannte Spaltung, im Verein mit der überraschenden Entdeckung E. Beckmann's über die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Diphenylacetoxim lässt darüber kaum einen Zweifel übrig. Beckmann hat gezeigt, dass das Diphenylacetoxim mit Chlorphosphor nicht, wie man erwarten sollte, das Chlorid

$C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_5$ erzeugt, sondern dass es — durch eine der überraschendsten intramolekularen Umlagerungen — in das, diesem isomere Benzanalidchlorid $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$ übergeht; dieses lieferte, mit Wasser zersetzt, dann Benzanalid.

In derselben Weise liefert unser Oxim durch Sprengung der Kohlenstoffbindungen und Ersatz derselben durch Stickstoff-Kohlenstoffverkettung das

Isopropylamid der Isobuttersäure,

d. h. die Verbindung sich in das isomere anderes als dies ist der von uns beschriebene flüchtige und krystallisirbare Körper. Dass sich derselbe aus dem als Zwischenproduct entstandenen Aether steht fest. Welcher Art aber der Verlauf der Atomverschiebung ist, das bleibt hier so dunkel, wie bei der Beckmann'schen Entstehungsweise des Benzanalidchlorids.

Ist die oben entwickelte Ansicht die richtige, so musste sich der neue Körper leicht durch Synthese erhalten lassen, und um dies zu constatiren, haben wir die

Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Isopropylamin studirt. Die erste Aufgabe, welche sich hierbei stellte, war die

Gewinnung von Isopropylamin.

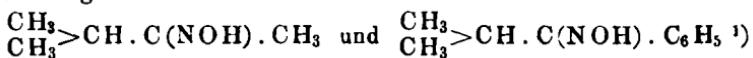
Diese bisher so schwer zugängliche Base kann ohne Schwierigkeit unter Benutzung der Beobachtungen von Emil Fischer, Tafel und namentlich von Heinrich Goldschmidt gewonnen werden. Der letztere hat ganz kürzlich gezeigt, dass die Oxime mit $2\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung reducirt, Amine geben.

Nun ist kaum irgend ein Oxim so leicht darstellbar, als das schön krystallisirende Dimethylacetoxim, $CH_3 \cdot C(NO) \cdot CH_3$. Durch Reduction desselben, nach der Methode H. Goldschmidt's, erhielten wir das für die Versuche erforderliche Isopropylamin in genügender Menge, um die Synthese zu ermöglichen. Eine ätherische Lösung von Isopropylamin verwandelt sich mit Isobutyrylchlorid ganz glatt in

eine Verbindung, welche in Ansehen, Löslichkeit, Krystallisation, Schmelz- und Siedepunkt sowie chemischen Eigenschaften mit unserer Base durchaus identisch ist.

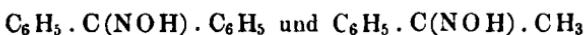
Die Frage nach der Natur dieser Base ist somit in entscheidender Weise beantwortet. Was aber noch der Aufklärung bedarf, ist der folgende Punkt: Wie mitgetheilt, entsteht ausser der farblosen, krystallisirenden und völlig geruchlosen Verbindung stets ein Oel von intensivstem Alkaloidgeruche. Ueber die Natur dieser Base Hypothesen anzustellen ist leicht, dieselben zu beweisen aber schwierig, da, wie gesagt, die Base nur in geringer Menge entsteht und von dem Rest an Krystallen, welche sie noch aufgelöst enthält, vorläufig nicht hat befreit werden können. Die Frage nach der Natur dieser basischen Substanz soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden, welche in hiesigem Laboratorium in Angriff genommen werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass es Eigenthümlichkeit der Oxime mit tertiären Wasserstoffatomen ist, Reactionen wie die hier beschriebene zu geben. Die Oxime:



(Isopropylmethylacetoxim) (Isopropylphenylacetoxim)

verhalten sich ganz analog; sie geben Substanzen von basischem Charakter, anstatt der zu erwartenden Acetyläther oder neben diesen Dagegen werden die Oxime des Benzophenons und Acetophenons



durch Chloracetyl einfach in Acetyläther verwandelt. Der erstere ist schon vor Jahren von E. Spiegler im Laboratorium des einen von uns in Zürich dargestellt worden. Die letztere Verbindung hat Hr. Rattner im hiesigen Laboratorium dargestellt; sie bildet Krystalle,

¹⁾ Das Isopropylphenylacetoxim, dargestellt von Hrn. Rattner, bildet (aus Ligroin umkristallisiert) Blättchen, welche bei 58° schmolzen. Bei der Analyse lieferten

0.1113 g Substanz 8.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 764 mm Druck.

Berechnet

für $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N 8.64	8.74 pCt.

Acetylchlorid wirkt auf Isopropylphenylacetoxim sehr heftig. Wird wie oben beim Diisopropylacetoxim verfahren, so erhält man, ausser viel Harz, wenige Krystalle, die bei 115° schmelzen und einen basischen Charakter zeigen.

Wurde während der Reaction das Acetylchlorid abgekühlt, so entstand ein Gemisch aus dem Acetyläther und unverändertem Oxim.

welche (aus Ligroin umkristallisiert) bei 53° schmelzen und ergab bei der Analyse:

0.141 g Substanz lieferten 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 745 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
für C ₆ H ₅ .C(N.O.C ₂ H ₃ O).CH ₃	
N 7.91	8.29 pCt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

107. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Reactionen einiger Dialdehyde und Ketone.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem ich in Heft 11 der vorjährigen Berichte gezeigt habe, dass sich ein Gesetz in Beziehung auf die Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone vor der Hand noch nicht aufstellen lässt, jedenfalls aber die früher aufgestellte Regel, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Carbonylgruppen mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren, als gänzlich beseitigt anzusehen ist, war es interessant, das Verhalten von Dialdehyden gegen Hydroxylamin zu studiren. — Hierzu wurde ich noch besonders durch folgenden Umstand veranlasst: Westenberger hat gezeigt, dass sich Terephthalaldehyd mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu Terephthalaldoxim verbindet, und dass dies Aldoxim, abweichend von allen seinen Analogen, mit Chloracetyl nicht Terephthalonitril sondern einen sehr beständigen Acylester liefert. Diese merkwürdige Beobachtung, von deren völliger Richtigkeit erst kürzlich wieder Hr. Zelinsky im hiesigen Laboratorium sich überzeugt hat, macht es erwünscht, das Verhalten eines isomeren Dialdoxims gegen Chloracetyl kennen zu lernen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophthalaldehyd.

Der Isophthalaldehyd ist von Hrn. Dr. Faust in Göttingen zuerst rein dargestellt worden. Die ältere Angabe, die den Körper als Oel hinstellt, muss sich auf ein ganz unreines Präparat beziehen; das mir von Hrn. Dr. Faust freundlichst überlassene bestand aus Krystallblättchen, die genau wie Benzoësäure aussehen, und welche alle Farben-reactionen der Aldehyde in der ausgezeichnetsten Weise zeigten und mit Kaliumpermanganat reichlich reine Isophthalsäure lieferten. Schmelz-